

補助事業番号 2019M-142

補助事業名 2019年度 身近な電動移動体のためのバッテリーの研究・開発補助事業

補助事業者名 大阪大学産業科学研究所 第2研究部門(材料・ビーム科学系) 小林研究室
准教授 松本健俊

1 研究の概要

次世代高容量リチウムイオン電池の実現を目指し、低コスト、低環境負荷でシリコン負極を作製するために、シリコン切粉と膨張黒鉛由来の黒鉛シートを用い、シリコン負極を作製し、この特性を明らかにし、反応機構を提案した。また、充放電時のシリコンの大きな体積変化に対応できる伸縮性のあるバインダーの可能性を探った。

2 研究の目的と背景

[背景]

電動自転車、電動バイクや電動車いすなどは、あらゆる世代で無理なく省エネルギーに貢献できる移動手段になることが期待されている。公共の場でのバッテリー交換スタンドのビジネスも始まる機運が高まっている。しかし、バッテリーは軽いものばかりではなく、火災事故もあり、取扱いに抵抗を感じる時もあり、転倒時の事故も減らしたい。

[目的]

皆が無理なく省エネルギーに貢献できる移動手段になるような社会基盤を支える技術の研究・開発を行う。バッテリーを軽量化し、難燃性を高め、自然エネルギーによる蓄電もできるような次世代高容量リチウムイオン電池の実現を目指し、低コスト、低環境負荷のシリコン負極を研究・開発する。今後、自動車と同様に安全システムや、将来的には半自動運転システムも搭載される可能性もあり、新たな電気エネルギーの消費にも対応できる高容量蓄電池を研究・開発する。

3 研究内容 (<https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/fcm/introduction.html>)

(1) シリコン電極のカーボンによる特性向上

シリコンには、シリコンインゴットをスライスする際にシリコンウェハと同じ重量発生するシリコン切粉を用いた。シリコン切粉は、フレーク状であるため、膨張黒鉛をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いて分散し、厚さが13nm以下で二次元状の極薄黒鉛シートを作製した。これらの複合体を作製すると、シリコン粉末が、黒鉛シートに挟まれたり、内包されたりする構造が得られた。

(2) 難燃性ウレタンバインダーによる特性向上

伸縮性のあるウレタンバインダーを用い、シリコン負極を作製した。ウレタンバインダーを用いると、銅箔との密着性が低くなるため、配合比の最適化を行っている。また、難燃剤を混合したウレタンバインダーでもシリコン負極を作製し、同様に配合比の最適化を行っている。

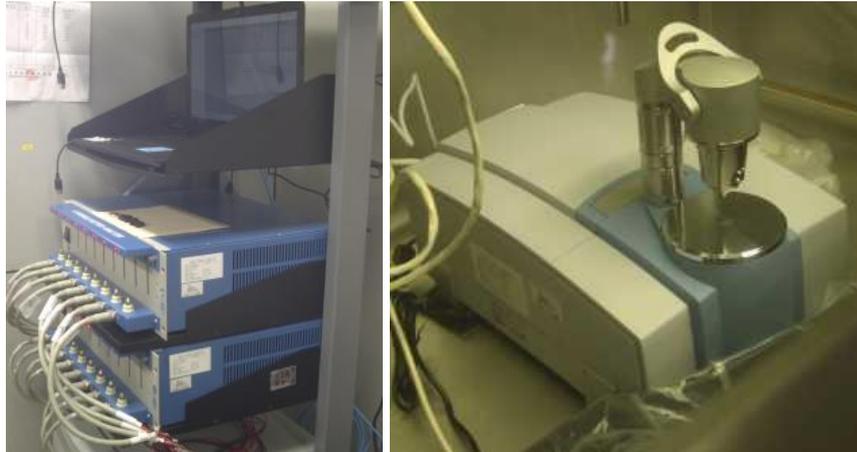
(3) シリコン電極のサイクル特性評価

シリコン切粉と黒鉛シートの複合体、ケッチェンブラック（導電助剤）、シリコン負極でも使用されるポリアクリル酸とポリビニルアルコールを混合したバインダーと一緒に混練し、スラリーを作製した。このスラリーを銅箔に塗工し、真空乾燥後、電極の重量を測定した。次に、この電極を150℃で真空加熱乾燥し、アルゴン雰囲気グローブボックス中で、対極となるリチウム箔とポリエチレン製セパレータを用い、CR2032型コイン電池を作製した。電解液に10%フルオロエチレンカーボネートを添加した1MのLiPF₆のエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=1：1溶液を用いた。対極にリチウムを用いる場合、リチウムのシリコンへの挿入を充電、シリコンからの脱離を放電とする。

シリコンと黒鉛シートを1：1で混合した複合体を用いて、電極を作製した。膨張黒鉛をエタノール中で超音波分散させて作製した黒鉛シートを用いると、平均径17μmの大きい黒鉛シートを用いることで、平均径3.5μmの小さい黒鉛シートを用いた時より、放電容量が3倍増加し、黒鉛シートを用いないシリコン電極の11倍の放電容量を示した。N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中で膨張化黒鉛を分散すると、エタノール中で分散した時よりも黒鉛シートの厚さが半分以下になり、柔軟性を示すようになった。シリコンと黒鉛シートの重量比を5：1とし、理論容量を1980mAh/gから3044mAh/gまで増加させ、300サイクル目の放電容量は、~500mAh/gから~1270mAh/gまで大きく増加した。また、従来用いていた重量比10%のアモルファスカarbonでコートしたシリコン粒子を用いた電極と比べても、300サイクル目の放電容量は14%増加した。十分に充電した後、放電容量を1200mAh/gに制限し、800サイクル以上この放電容量を維持することにも成功した。

100サイクル充放電後のシリコン電極の断面SEM像では、黒鉛シートを用いない場合は、シリコン同士が融着して一体化したり、しわ状構造と呼ばれるポラスシリコン構造が観察されたりすることが多い。しかし、シリコン粒子と黒鉛シートの複合体を用いた電極では、積層構造が観察された。これは、極薄黒鉛シートが、導電材料として機能しているだけでなく、シリコンの融着を抑制し、大きな体積変化による剥離も抑制する効果も併せ持つと考えられる。さらに、一部に凝集した厚い黒鉛シートも見られ、積層構造をさらに挟み込んでおり、凝集した黒鉛シートが骨格として機能していると考えられる。

グローブボックス内で小型全反射赤外吸収分光装置を用い、赤外スペクトルを測定した。シリコン表面の水酸基とポリアクリル酸・ポリビニルアルコールバインダーの相互作用により、水素結合しているシリコン表面の水酸基の伸縮振動に帰属される大きなブロードなピーク（3645cm⁻¹）が観測された。この結果により、シリコン表面とバインダーであるポリアクリル酸やポリビニルアルコールが水素結合により、強く相互作用していることが示唆された。



購入した充放電装置とグローブボックス内で使用できる小型赤外分光装置

4 本研究が実社会にどう活かされるかー展望

これまでは、黒鉛に微量の粉砕シリコン粉末を加えたシリコン電極が主に利用されているが、繰り返し充放電による劣化が大きく、理論容量も大きく伸びないことが課題となっている。SiO電極も利用され始めているが、高温加熱・真空プロセスを用いるため、環境負荷が小さくはない。そこで、高速瞬間加熱で作製され、副産物としても取り扱われている膨張黒鉛と、水と接触すると水素を発生する厄介な産業廃棄物として取り扱われているシリコン切粉を用いることにより、低コスト・低環境負荷の高容量リチウム電池負極を実用化する研究・開発は、今後、持続可能な開発目標 (SDGs) を推進するするためにも重要になると考えられる。

現在、正極の厚膜化による高容量化は、基礎研究のレベルではあるが、 $11.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ も可能であるが、基礎研究のレベルでも負極は、 $5\text{mAh}/\text{cm}^2$ が限界とされている。そのため、電極の厚膜化が困難で、これを打破するための研究・開発が、今後のリチウムイオン電池の真の実用化の鍵になると考えられる。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

分子化学、表面化学、半導体、電池などに関連する授業を担当している。これまでの研究内容は、電極、金属・酸化物触媒、ナノ・金属炭素材料、燃料電池、シリコン材料・デバイスおよびリチウムイオン電池の表面化学と産業応用であり、現在は、シリコン材料を中心に研究を進めている。シリコンの製造過程においては、シリカの還元、塩化シリコンの蒸留と還元や結晶成長・高純度化の工程で膨大なエネルギーが必要とされる。しかし、シリコンウェハは、シリコンのインゴットをスライスして作製するが、その際にシリコンウェハとほぼ同じ重量の切粉が発生し、産業廃棄物として扱われることも多い。そこで、半導体デバイスから切粉まで、様々なシリコンの表面化学とその応用について研究・開発を行っている。その一環として、シリコン切粉のリチウムイオン電池の負極材料への応用についての研究を行っており、この中核をなすテーマの一つとして実施した。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- (1) シリコン切粉-黒鉛シート複合体を用いたリチウムイオン電池負極の創製—サイクル特性のバインダー・黒鉛シートサイズ依存性、第80回応用物理学会秋季学術講演会、札幌、2019.9.
- (2) 切粉由来Siナノ粒子と黒鉛シートの複合体を負極に用いたリチウムイオン電池のサイクル特性向上、第3回関西電機科学研究会、京都、2019.12.
- (3) Fabrication of Si nanopowder-Graphite Sheet Composites and Its Electrode Performance in Li Ion Batteries、第3回関西電機科学研究会、京都、2019.12.
- (4) シリコン切粉-黒鉛シート複合体を用いたリチウムイオン電池負極の創製—サイクル特性のバインダー・黒鉛シートサイズ依存性、The 23rd SANKEN International Symposium. The 18th SANKEN Nanotechnology International Symposium、淡路島、2020.1.
- (5) シリコン切粉-黒鉛シート複合体を用いたリチウムイオン電池負極の創製—サイクル特性のバインダー・黒鉛シートサイズ依存性、第67回応用物理学会春季学術講演会、東京、2020.3.
- (6) 特許申請1件

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

第80回応用物理学会秋季学術講演会要旨・ポスター

第67回応用物理学会春季学術講演会要旨

関西電気化学研究会ポスター2部

The 23rd SANKEN International Symposium and The 18th SANKEN Nanotechnology

International Symposiumポスター1部

論文投稿準備中

(2) (1)以外で当事業において作成したもの

なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 大阪大学（オオサカダイガク）

住 所： 〒562-0031

大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1

担 当 者： 准教授（ジュンキョウジュ）

担 当 部 署： 産業科学研究所（サンギョウカガクケンキュウジョ）

E - m a i l: tmatsumo@sanken.osaka-u.ac.jp

U R L: <https://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/fcm/index.html>